

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФфуЗИЯ Ti-ИМПЛАНТА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СЛОЯХ КОРУНДА

С.М. Дуванов¹⁾, А.В. Кабышев²⁾, А.G. Balogh³⁾

¹⁾Институт прикладной физики Национальной академии наук Украины,
ул. Петропавловская, 58, Сумы, 40030, Украина, smduvanov@ukr.net, duvanov@ipflab.sumy.ua

²⁾Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете, пр. Ленина, 2а, Томск, 634050, Россия

³⁾Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology,
Petersenstr. 23, Darmstadt, 64287, Germany

В работе обнаружены два различных механизма диффузии имплантированных ионов Ti в композитных тонкопленочных наноструктурированных слоях поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) при повышенной температуре. Модификация приповерхностных слоев образцов была выполнена путем вакуумно-разрядной на парах металлов имплантации ионов Ti (энергия 50-150 кэВ, флюенс 10¹⁷ Ti/см², RT) с последующим отжигом при 1030°C (0.5; 4; 12 ч.). Для изучения образцов использованы такие методы анализа как 2 МэВ ⁴He⁺ RBS, GI XRD, XPS и TEM. При помощи RBS-анализа обнаружены следующие слои в отожженных образцах: два приповерхностных тонких слоя толщиной 20 и 60 нм с разными глубинами залегания с высокой концентрацией Ti-импланта; более протяженный заглубленный слой около 360 нм с более низкой концентрацией импланта. TEM-анализ выявил образование двух типов частиц нанометрового размера. Средние размеры зёрен преципитатов не претерпевают заметных изменений в результате отжига. GI XRD-дифрактометрия зафиксировала наличие частиц, в состав которых входит Ti, как металл-оксидную смесь в исходном образце и их фазовые трансформации при последующем отжиге. XPS-анализ выборочных образцов подтвердил данные GI XRD-дифрактометрии. Из RBS-профилей распределения концентрации Ti по глубине матрицы извлечены эффективные коэффициенты диффузии (D_{Ti}). Значения D_{Ti} были найдены одинаковыми для 4 и 12 часового отжига. Однако значение D_{Ti} для 0.5 ч отжига более чем на порядок величины превышает таковые для 4 и 12 ч отжига. Этот факт свидетельствует о том, что при 1030°C действуют два различных механизма диффузии. При 30-ти минутном отжиге миграция импланта протекает в быстром, термически активируемом, нестационарном режиме. При 4 и 12 часовом отжиге имеет место более медленная, стационарная, радиационно-индуцированная диффузия. В этом докладе мы обсудим механизмы миграции Ti в связи с образованием наночастиц, их агломерацией, фазовыми трансформациями.

Введение

Изучение композитных металлизированных приповерхностных наноструктурированных слоёв керамики на основе поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) представляется интересным как с научной, так и технологической точек зрения. Одним из распространённых методов создания в объёме диэлектрической матрицы включений из металлических частиц наноразмерного диапазона, а также более сложных композитных структур, является ионная имплантация (часто энергия ионов составляет сотни кэВ при флюенсе около 10¹⁷ ион/см²). Имплантация ионов металлов в моно- и поликристаллические образцы лейкосапфира и корунда (α -Al₂O₃) была ранее реализована в работах [1-4] с целью модификации механических, оптических, химических и других свойств матрицы. Особенностью наших предыдущих работ [5-7] являлось создание и исследование электропроводящих покрытий на поверхности керамики для определенного класса электрофизических установок. Например, в [5] было обнаружено образование электропроводящего покрытия на поверхности корунда после ионно-термической модификации. Кривая зависимости удельного поверхностного сопротивления от температуры отжига имела два минимума при 1030 и 1380°C. В работе [7] было установлено, что электрические переходы сопровождаются одновременной быстрой миграцией имплантированных атомов Ti, формированием наноразмерных преципитатов, обогащенных Ti-имплантом, и образованием на поверхности двумерного кластера типа «пчелиные соты» на поверхности корунда. Одной из интересных особенностей результатов

работ [6,7] является то, что размеры образующихся в матрице зёрен частиц с типичным средним размером около 10-15 нм не претерпевают заметных изменений после повышения температуры имплантации или последующего отжига в вакууме. В [6] подобный эффект сопровождался быстрой миграцией Ti-импланта к поверхности и значительным выходом его из образцов при температурах имплантации 830 и 950°C.

Главной целью данной работы являлось изучение миграции Ti-импланта и сопутствующих эффектов в модифицированных ионной имплантацией слоях поликристаллического корунда в при температуре электрического перехода в районе 1030°C при различных временах отжига в вакууме.

Основная часть

Матрица, используемая в данной работе, представляла собой отполированные до зеркального блеска пластины поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) со средним размером зёрен в 50 мкм. Имплантация ионов Ti была реализована с использованием вакуумно-разрядного источника многозарядных ионов на парах металлов в частотно-импульсном режиме. Параметры имплантации были выбраны следующими: энергия ионов = 50-150 кэВ; флюенс = 10¹⁷ Tiⁿ⁺/см² (n=1,2,3); температура имплантации – комнатная (RT). Режим имплантации подробно описан в [6]. Послеимплантационный отжиг был выполнен в вакууме при температуре 1030°C (длительность 30 мин, 4 и 12 ч). Значение температуры соответствовало одному из минимумов на зависимости удельного

поверхностного сопротивления от температуры отжига [7].

Профили распределения концентрации элементов по глубине получены с использованием метода резерфордовского обратного рассеяния (RBS) ионов $^4\text{He}^+$ с начальной энергией в 2 МэВ. Некоторые выборочные образцы анализировались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Фазовый анализ тонких слоёв получен методом рентгеновской дифрактометрии со скольльзящим падением первичного пучка на поверхности образцов (GI XRD) в режиме $\theta - 2\theta$. Просвечивающая электронная микроскопия (TEM) применялась для изучения имплантированных ионами Ti тонких фольг.

На рис. 1 представлены RBS-спектры, ионов $^4\text{He}^+$ начальной энергией 2 МэВ от образцов корунда. Чётко видны парциальные спектры Ti, энергетически разрешённые от сигнала матрицы.

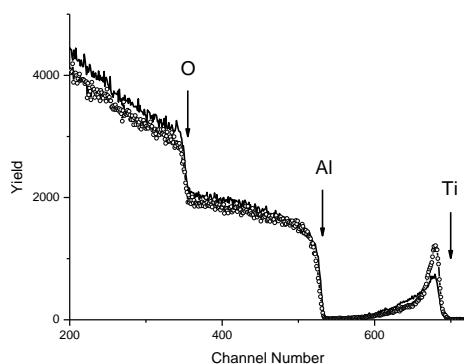


Рис. 1. RBS-спектры ионов $^4\text{He}^+$, обратнo рассеянных в слоях корунда, имплантированных ионами Ti и отожженных в вакууме при 1030°C в течение 30 минут (линия) и 12 часов (точки и линия). Стрелками указаны кинематические границы парциальных спектров для различных элементов.

Спектры регистрировались при нормальном падении анализирующего пучка на поверхность мишени и угле рассеяния в 171° . Программы RUMP и DVBS использованы для извлечения профилей распределения концентрации элементов по глубине матрицы из RBS-спектров. Из рис. 1 видно, что профили Ti-импланта существенно отличаются друг от друга для различных времён отжига. Гауссоподобный профиль Ti в имплантированном образце трансформируется в распределение в виде суперпозиции двух и трех гауссианов. Два приповерхностных слоя толщиной 20 и 60 нм с разными глубинами залегания идентифицированы как относящиеся к включениям новой фазы. Более протяженный заглубленный слой около 360 нм – к диффузионному распределению импланта. Из рис.1 видно, что при увеличении времени отжига титан диффундирует к поверхности и растёт его концентрация в тонких приповерхностных слоях. Из RBS-профилей распределения ионов Ti по глубине матрицы извлечены эффективные коэффициенты диффузии импланта (D_{Ti}). В таблице 1 обобщены данные по диффузии импланта для разных времён отжига. Сопоставление этих данных с результатами на-

шей предыдущей работы [6] позволяют нам сделать вывод о том, что при 30-ти минутном отжиге миграция импланта протекает в быстром ($D_{\text{Ti}}=3.1 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$), термически активируемом, нестационарном режиме. При более длительном (при 4 и 12 часах) отжиге имеет место более медленная ($D_{\text{Ti}}=1.3 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ для 12 ч отжига), стационарная, радиационно-индуцированная диффузия. Образец, отожжённый при 30 минутах, имел один слой толщиной в 50 нм, обогащенный Ti. В то же время в двух других образцах (отжиг при 4 и 12 часах) обнаружены два слоя толщиной 22 и 50 нм на разных глубинах. ТЕМ-данные косвенно подтверждают результаты RBS-анализа.

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии Ti-импланта (D_{Ti}) в поликристаллическом корунде, модифицированном ионной имплантацией с последующим отжигом в вакууме.

	Время отжига при 1030°C		
	30 мин	4 ч	12 ч
$D_{\text{Ti}}, 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$	30.7 ± 3.1	1.15 ± 0.11	1.34 ± 0.13

ТЕМ-анализ выявил наличие двух типов наночастиц сферической и эллиптической формы в тонких фольгах, имплантированных и отожжённых в аналогичных условиях. К примеру, отжиг керамики при 1030°C (1 ч) приводит к образованию сферических и эллиптических включений новой фазы с линейными размерами около 22-25 и 57-60 нм, соответственно. Последний результат практически совпадает с данными RBS-анализа. ТЕМ-анализ также выявил некоторые особенности в кинетике роста эллиптических включений.

Стабильность размеров наночастиц при повышенных температурах находится в хорошем согласии с данными работы [8]. Композитные наночастицы, содержащие в своём составе Ti-имплант, были синтезированы в монокристаллах SiO_2 после имплантации ионов Ti с энергией в несколько кэВ при температурах матрицы в диапазоне от 25 до 1000°C в условиях ультравысокого вакуума (УВВ). В [8] обнаружено, что в матрице образуются кристаллиты со средним диаметром в 2.6 нм без значительного роста размеров зёрен. Одновременно наблюдалась значительная агломерация этих частиц в кластеры, начиная с температуры 800°C и выше. Важно также отметить, что экспериментальные условия (импульсная имплантация ионов Ti^+ , Ti^{++} , Ti^{+++} без сепарации по массам; энергия 50-150 кэВ; флюенс 1×10^{17} ион/см²; вакуум 5×10^{-3} Па; матрица из поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), реализованные в нашей работе [6], существенно отличаются от таковых в [8] (имплантация ионов $^{48}\text{Ti}^+$; энергия 9 кэВ; 3×10^{16} ион/см²; УВВ вакуум 10^{-8} - 10^{-9} Торр; матрица из монокристалла SiO_2). Отличались в данных работах и методы элементного анализа композитных слоёв.

GI XRD- и XPS-анализ показали наличие наночастиц импланта в металлическом состоянии в

исходном имплантированном образце и окисление их при последующем отжиге. При более длительных временах отжига образуется более сложная смесь оксидов, в состав которых входит имплант.

Полученные данные, а также их сравнение с предыдущими результатами, позволяют нам сделать вывод о том, что движущей силой быстрой диффузии импланта является образование наноразмерных включений новой фазы и их агломерация без заметного изменения линейных размеров в течение длительного отжига при повышенной температуре в вакууме.

Последнее утверждение хорошо согласуется с выводами работы [9], где рассмотрены закономерности диффузии сильнолегирующей примеси в нанокристаллическом материале с иерархической структурой. Подобная структура характерна для материалов, изготовленных спеканием порошков оксидов металлов. В такого типа наноматериалах существует два разномасштабных типа внутренних поверхностей с различными диффузионными характеристиками: границы между нанозернами и между их агломератами, являющиеся элементами иерархической структуры материала.

Закключение

В работе обнаружена нестационарная диффузия Ti-импланта в наноструктурированных слоях

корунда. Определены эффективные коэффициенты диффузии импланта для различных времён отжига при повышенной температуре. Линейные размеры включений новой фазы не претерпевают заметных изменений при длительном отжиге при 1030°C. Предполагается, что средой нестационарной диффузии являются границы между агломератами нанозёрен новой фазы.

Список литературы

1. McHargue C.J., Sklad P.S., White C.W. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B46. P. 79–88 (as a review paper).
2. Naramoto H., White C.W., Williams J.M. et al. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 2. P. 683.
3. Sood D.K., Cao D.X. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B46. P. 194–201.
4. Alves E., da Silva M. F., Marques J.G. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1996. V. B120. P. 248–251.
5. Duvanov S.M., Kabyshev A.V., Kobzev A.P. // Materials Science Forum. 1997. V. 248–249. P. 271–277.
6. Duvanov S.M., Balogh A.G. // Nucl. Instr. and Meth. 2000. V. B171. P. 475–480.
7. Duvanov S.M., Kabyshev A.V., Balogh A.G. // Surf. and Coat. Tech. 2002. V.158–159. P.120–124.
8. Zhao J.P., Chen Z.Y., Lu M., Rabalais J.W. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 1. P. 566–575.
9. Дивинский С.В., Захаров С.М., Шматко А.О. // Успехи физ. мет. 2006. Т. 7. С. 1–39.

UNSTEADY-STATE Ti-IMPLANT DIFFUSION IN MODIFIED COMPOSITE LAYERS OF ALUMINA

S.M. Duvanov¹⁾, A.V. Kabyshev²⁾, A.G. Balogh³⁾

¹⁾Institute of Applied Physics at National Academy of Sciences of Ukraine,

Petropavlovskaja Str., b.58, Sumy, 40030, Ukraine, smduvanov@ukr.net, duvanov@ipflab.sumy.ua

²⁾High Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnical University, Lenin Ave., b.2a, Tomsk, 634050, Russia

³⁾Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology, Petersenstr. 23, Darmstadt, 64287, Germany

Two several diffusion mechanisms of Ti implanted ions were observed in thin film composite nanostructured modified layers of polycrystalline α -alumina (α -Al₂O₃) at elevated temperature. A modification of the near surface sample layers were performed using Ti ion metal vapor vacuum arc implantation (50...150 keV, 10^{17} Ti/cm², RT) and post-implantation annealing at 1030°C (0.5, 4, 12 h) under vacuum. The following techniques such as 2 MeV ⁴He⁺ RBS, GI XRD, XPS, and TEM were used for the sample characterization. RBS analysis reveals two near surface, narrow, buried at various depths, 20 and 60 nm layers with high Ti concentration, and a broader buried 360 nm one with a lower Ti concentration in the annealed samples. The effective diffusion coefficients of implanted Ti ions (D_{Ti}) were extracted from RBS data. TEM observation reveals a formation of two different types of particles with nanometer size. The average grain size of precipitates was not significantly changed after annealing. GI XRD analysis showed Ti composed particles as a metal-oxide mixture in as-implanted samples and its phase transformation under annealing. XPS analysis of some samples confirms the GI XRD data. Values of D_{Ti} were found to be the same for 4 and 12 h annealing. However, D_{Ti} value for 0.5 h annealing is more than one order of magnitude higher as those for 4 and 12 h annealing. This fact demonstrates that two different diffusion mechanisms occur at 1030°C. A comparison of the obtained Ti implant migration data with those of our previous work [S.M.Duvanov, A.G.Balogh, Nucl. Instr. and Meth. B171 (2000) 475] allows us to conclude about the following diffusion mechanisms. Atom transport occurs by the fast transient thermally activated unsteady-state regime for 0.5 h annealing. During 4 and 12 h annealing, Ti implant migration proceeds by more slower, steady-state radiation enhanced diffusion. In this contribution, we shall to discuss the mechanisms of Ti diffusion in connection with the nanoparticle formation, its agglomeration and phase transformation.